تصفیه پسابهای صنعتی آلوده به آمونیاک با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی بر پایه پلییورتان استری

هادی جمشیاری گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، صن*د*وق پستی ۱–۷۱۹۹۳

شادی حسن آجیلی* + بخش مهندسی شیمی، دانشکاده مهندسی شیمی، نفت و گاز، ، دانشگاه شیراز، شیراز

سیل محمو درضا حجتی گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، صندوق پستی ۱-۷۱۹۹۳

چیده: غشاهای زمینه آمیخته تشکیل شده از زمینه پلیمری و ذرات معدنی پراکنده در اندازههای نانو، نوع تازهای از غشاها هستند که برای از بین بردن محدودیت غشاهای پلیمری توسعه داده شدهاند. در این پژوهش غشاهای زمینه آمیخته پلی یورتان استری بر پایه پلی کاپرولاکتون (PCL) دارای ۲ درصد وزنی نانوذرههای سیلیکای اصلاح نشده و سیلیکای فلوئوره با روش قالب گیری حلال تهیه شدند. غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده ته شده ورشهای سیلیکای فلوئوره با روش قالب گیری حلال تهیه شدند. غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده توسط روشهای سیلیکای فلوئوره با روش قالب گیری حلال تهیه شدند. غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده توسط روشهای میلیکای فلوئوره با روش قالب گیری حلال تهیه شدند. غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده توسط روشهای گوناگون مانند ITT مکرد محدود شناسایی قرار گرفتند. ویژگیهای جداسازی غشاهای تهیه شده برروی پساب مجتمع پتروشیمی شیراز به وسیله سامانه اسمز وارون آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجههای به دست آمده از غشاهای پلیپورتان استری برای پلیپورتان استری بوران معانی داد که غشای دارای تا دور مین جداسازی فلهای تهیه شده برروی ایساب مجتمع پتروشیمی شیراز به وسیله سامانه اسمز وارون آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجههای به دست آمده از غشاهای پلیپورتان این میراز به وسیله سامانه اسمز وارون آزمایشگاهی مورد بردسی قرار گرفت. نتیجههای معدست آمده از غشاهای پلیپورتان ایس داد که غشای دارای نانوذره های سیلیکای فلوئوره نسبت به سیلیکا است. اصلاح نشده بازدهی ما از با با با میلیکا نشان داد که غشای دارای نانوذره مای سیلیکای فلوئوره نسبت به سیلیکا نه است آمده از زمایش فلول به میزان ۲۰ بار باعث افزایش میزان شار عبوری از غشاها شد اما بازدهی را تا حد چشمگیری کاهش داد.

واژه های کلیدی: جداسازی؛ غشا؛ زمینه آمیخته؛ پلی یورتان؛ سیلیکا.

KEYWORDS: Separation; Mixed matrix membrane; Polyurethane; Silica.

مقدمه

با توجه به بحران جهانی آب و کمبود آب در کشور، تصفیه این پسابها برای استفادهی دوباره از آب و جلوگیری از آلودگی سایر آب ها بسیار مهم است که در این راستا میتوان از فناوری غشایی استفاده کرد. در مجتمع پتروشیمی شیراز در هر ساعت حدود ۱۰ تن آب مقطر به علت آلوده شدن به آمونیاک از سامانه تخلیه شده و آب جدید جایگزین میشود افزون بر این که این مساله بسیار هزینه بر است باعث آلودگی محیط زیست و آبهای سطحی میشود. *عهده دار مکاتیات

+E-mail: ajili@shirazu.ac.ir

٣٣

-. . .

علمی _ پژوهشی

استفاده از جداسازی غشایی امروزه در صنایع شیمیایی جایگاه خاصی در فرآیندهایی چون اسمزمعکوس ، جداسازی گازی ، صنایع دارورسانی، دیالیز وغیره دارد [۳–۱]. ویژگی اساسی غشا کنترل نرخ تراوایی مواد شیمیایی است. غشاها با توجه کاربردهایی که دارند هدف خاصی را دنبال می کنند. در کاربردهای جداسازی هدف این است که اجزاء جاوگیری می کند. در این پژوهش به یکی از مهمترین کاربردهای اجزاء جلوگیری می کند. در این پژوهش به یکی از مهمترین کاربردهای فرایندهای غشایی که جداسازی توسط سامانه اسمز معکوس است پرداخته شده و ویژگی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. بهبود عملکرد و افزایش راندمان غشا در موارد کاربردی آنها، تأثیر مستقیم بر اقتصاد فرایند دارد. بنابراین شناسایی عاملهای تأثیرگذار بر بهبود توانمندی غشاء در جداسازی توسط اسمزمعکوس از نیازهای

آمیزه کردن پلیمرهای گوناگون برای ساخت غشاهایی با ویژگیهای برتر نسبت به اجزای خالص اولیه آمیزه به منظور افزایش راندمان جداسازی همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. بازده جداسازی غشاهای آمیزهای به طور عمده به ترکیبدرصد، خواص انتقال و ریزساختار فازها مرتبط میباشد.

در غشاهای آمیزهای همگن، تراوایی تحت تأثیر برهمکنش بین اجزای سازنده آمیزه میباشد، در حالی که در غشاهای آمیزهای ناهمگن، پدیدههای بین سطحی و لاستیکی و یا شیشهای بودن اجزای آمیزه تأثیر به سزایی بر تراوایی غشاهای آمیزهای دارد. در سامانه آمیزهای ناهمگن، جدایش فازها در مقیاس ریز یا درشت ممکن است رخ دهد. میزان ناهمگنی و روش ساخت غشا می تواند بر خواص انتقال پذیری غشای نهایی تأثیرگذار باشد [۶، ۵].

جداسازی توسط فناوری غشایی راندمان بالایی دارد و نسبت به روشهای سنتی پیشین از مواد شیمیایی بسیار کمتر استفاده می شود و حتی در بسیاری موارد از هیچ گونه ماده شیمیایی استفاده نمی شود. مطالعات نشان می دهد افزون بر اختلاط پلیمرهای آلی، اختلاط پلیمرهای آلی و غیرآلی و همچنین افزودن پرکنندههای غیرآلی، عملکرد غشا را می تواند بهبود بخشد [۷].

فلاحزاده و همکاران توانستند توسط غشای نانوساختار الیاف توخالی پلیاترسولفون در حالت بهینه عملیاتی یعنی فشار Ibar ، سرعت جریان پایین و غلظت پایین خوراک، گازوئیل موجود در پسابهای صنعتی را به طور کامل جدا کنند ولی افزایش فشار، سرعت جریان و غلظت خوراک راندمان پایین تری داشت [۸].

(UF) سوککسی و همکاران به وسیله غشاهای الترافیلتراسیون (UF) و انتخاب حلال مناسب الکل – آب با غلظت ۶۰ درصد توانستند پلیفنل تولید شده در پسماند میوههای گرمسیری را جداسازی کنند. سایر غلظتهای حلال عملکرد ضعیفتری داشتند. پلیفنل از آنتیاکسیدانهای بسیار کاربردی میباشد [۹].

لاتربوک و همکار*ان* توانستند با استفاده از غشا الیاف توخالی از جنس پلیپروپیلن، آمونیاک موجود در آب را در pH خنثی از غلظت حدود ۷ گرم بر لیتر به نزدیک ۱ گرم بر لیتر برسانند و راندمان ۷۰ درصدی را داشته باشند [۱۰].

فیلیپ و همکار*ان* توانستند با استفاده از غشاهای نانوفیلتراسیون پلی آمیدی و سامانه اسمزمعکوس در فشار 16bar و دمای محیط، آمونیاک موجود در سامانههای آبزی پروری با غلظت حدود ۱۲ میلی گرم بر لیتر را با راندمان ۲۵ درصد جداسازی نمایند. افزایش آمونیاک در آب سمیت بالایی بر روی آبزیان دارد و باید به طور دایم میزان آمونیاک موجود در آب کنترل شود [۱۱].

پلی یورتان ها با مشخصات شیمیایی دلخواه و میکروساختارهای متفاوت می توانند گزینه مناسبی در ساخت غشاهای پلیمری باشند. پلی یورتان ها موادی هستند که از قطعههای^(۱) سخت یورتان/ اوره و بخشهای نرم پلی اتر/ پلی استر تشکیل شده اند. قطعههای سخت آن از واکنش دی ایزوسیاناتها با دیال/ دی آمین و بخشهای نرم آن شامل یک ماکرومولکول اتری یا استرى با وزن مولكولى بالا مى باشد. تنوع در مواد اوليه پلی یورتان ساختارهای متنوع با خواص متفاوتی را فراهم می کند. وجود گروههای به شدت قطبی و بازی یورتانی در کنار بخشهای نرم با قطبیتهای گوناگون از نوع استری (قطبی) یا اتری (کمتر قطبی) در ساختار باعث شده است که گزینهای مناسب برای کاربردهای غشایی باشد [۱۳، ۱۲]. یکی از مهمترین روشهای عملی برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری ترکیب مواد غيرالي با غشا پليمري است. نتيجه أن ظهور غشاهاي بستر آمیخته^(۲) و نانوکامپوزیتی است که دستیابی به مشخصههای عملیاتی بهتر از جمله گزینش پذیری بالاتر و مقاومت به فشار را فراهم مينمايند.

نانوذره سیلیکا فلوئوره که در این پژوهش استفاده شده است به دلیل داشتن پیوندهای C-F بر روی سطحش، آبگریز بوده و انتظار میرود با افزودن به غشا پلی یورتان باعث افزایش خاصیت آبگریزی آن شود [۱۴].

(1) Segments

علمی _ پژوهشی

⁽Y) Mixed Matrix

در این پژوهش از نانوکامپوزیتهای یلییورتان بر پایه پلیکاپرولاکتون و نانوذرات معدنی سیلیکا و سیلیکای فلوئوره برای تصفیه پساب آلوده به آمونیاک در مجتمع پتروشیمی شیراز به روش اسمزمعکوس استفاده شده است. همچنین غشاهای آماده شده با آزمونهای گوناگون مانند FT-IR، DSC و TGA مطالعه شد و اثر نوع نانوذره و فشار عملیاتی بر بازدهی جداسازی بررسی شد.

بخش تجربي

مواد و روشها

پلی کاپرولاکتون (Mw= 2000 g/mol) به عنوان پلی ال ، ۱و۴ بوتان دی ال به عنوان زنجیرافزا، ایزوفرن دی ایزوسیانات^(۱) (IPDI) به عنوان بخش سخت زنجیر پلی یورتان، دی – متیل فرمامید به عنوان حلال و دی بوتیل تین دی لورات به عنوان کاتالیست از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. سیلیکای اصلاح نشده به عنوان نانوذره معدنی در غشا نانو کامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفت و از شرکت سیگما – آلدریچ تهیه شد. نانوذره سیلیکای اصلاح شده بر پایه سیلیکای فلوئوره مطابق با روش ارایه شده در پژوهش های پیشین تهیه شد [۱۴].

واکنش پلیمرشدن پلییورتان در یک راکتورشیشهای ۲۵۰ میلیلیتری با درپوش تفلونی (با ۳ ورودی) انجام شد. به منظور اطمینان از خشک بودن راکتور، پیش از استفاده بهمدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۵ درجه سلسیوس قرار گرفت. یکی از ورودیهای راکتور برای ورود میله همزن، یکی دیگر برای ورود نیتروژن خشک و دیگری برای ورود مواد اولیه استفاده شد. از همزن مکانیکی ساخت شرکت هایدولف (آلمان) استفاده شد. پره همزن از نوع لنگری بوده که امکان اختلاط مناسب مواد اولیه و پلیمر تولیدی را در هنگام واکنش را فراهم می کرد.

گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ درصد (شرکت اردستان گاز-ایران– اصفهان) ابتدا از یک بستر سولفوریک اسید غلیظ عبور داده شده و پس از گذشتن از یک بستر سیلیکاژل بهمنظور اطمینان از نبود رطوبت در جریان گاز به راکتور وارد می شد. مواد اولیه توسط یک پیپت و از ورودی تعبیه شده در درب راکتور، به محیط واکنش افزوده می شد. برای اطمینان از رسیدن به دمای مورد نیاز برای انجام واکنش از یک حمام روغن سیلیکون استفاده شد. شکل ۱ سامانه و تجهیزات مورد استفاده در سنتز پلی یورتان را نشان می دهد.





شکل ۱_ تصویری از راکتور آزمایشگاهی مورد استفاده در تهیه پلی یورتان.

روش تهیه پلییورتان استری بر پایه پلیکاپرولاکتون

پلییورتانها از روش دو مرحلهای تهیه شدند. در روش تهیه دو مرحلهای ابتدا دیایزوسیانات به همراه پلیال وارد ظرف واکنش شده و واکنش تا اتمام دی ایزوسیانات پیش میرود. در این مرحله یک پیش پلیمر با وزن مولکولی بالا تهیه میشود. این پیش پلیمر خواص مکانیکی مناسبی ندارد، از این جهت در مرحله دوم واکنش، پیش پلیمر تهیه شده با زنجیرافزا وارد ظرف واکنش شده و با گسترده شدن زنجیره، پلییورتان با ویژگیهای و وزن مولکولی مناسب تولید خواهد شد [۱۵].

واکنش تهیه پلی یورتان به رطوبت بسیار حساس است بنابراین مواد اولیه مورد استفاده در تهیه باید پیش از استفاده به طور کامل خشک شوند. بدین منظور تمام پلیالها پیش از استفاده به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء و در دمای ۸۵ درجه سلسیوس خشک شدند. ۱و۴– بوتان دیال که به صورت مایع است توسط غربال مولکولی^(۲) با اندازه ۴ انگسترم خشک شد و دی ایزوسیاناتهای مورد استفاده بدون هیچ نوع آمادهسازی مورد استفاده قرار گرفتند. در تهیه پلییورتانهای بر پایه PCL، واکنش پلیمرشدن به صورت تودهای^(۳) انجام پذیرفت. واکنش پلیمرشدن دو مرحلهای

⁽¹⁾ Isophorone Diisocyanate

⁽Y) Molecular Sieve





شکل ۲_ ساختار شیمیایی پلی یورتان استری بر پایه پلی کاپرولاکتون.

با ورود پلیال خشک به مقدار معین به داخل ظرف واکنش شروع شد. به منظور همدما شدن پلیال با دمای انجام واکنش، راکتور به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۰– ۸۵ درجه سلسیوس در حمام روغن سیلیکون قرار داده شده و همراه با عبور مداوم گاز نیتروژن به همزده شد. سپس دی ایزوسیانات به صورت قطره ای و به آرامی به محیط واکنش افزوده شد.

از کاتالیست دی بوتیل تین دی لورات (DBTDL) پس از افزودن دی ایزوسیانات، برای تکمیل واکنش و سرعت بخشیدن به انجام واکنش، استفاده شد. واکنش مرحله اول به مدت ۲/۵ ساعت با واکنش دی ایزوسیانات با پلی ال برای تهیه پیش پلیمر ادامه یافت. پس از پایان واکنش مرحله اول و تهیه یک فراورده ای گرانرو با افزودن زنجیرافزا به محیط، واکنش مرحله دوم (واکنش زنجیرافزایی) انجام پذیرفت.

در این مرحله زنجیرافزا (۱و۴– بوتان دی ال) به صورت مستقیم وارد ظرف واکنش شد. پس از اختلاط شدید به مدت نیم ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، فراورده از ظرف واکنش خارج شد و به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۹۵ درجه سلسیوس به منظور اطمینان از تکمیل واکنش قرار گرفت. تمام پلیمرها با نسبت مولی (پلی ال/دی ایزوسیانات/ زنجیرافزا) به ترتیب برابر پلی کاپرولاکتون که برای این منظور سنتز شده است در شکل ۲ نشان داده شده است.

روش ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی پلییورتان بر پایه پلیکاپرولاکتون

ابتدا پلی یورتان های تهیه شده در حلال DMF با غلظت ۱۰ درصد وزنی در دمای ۲۵ ۵۰ حل شدند. سپس محلول به دست آمده

پس از عبور از یک صافی آماده ریخته گری و ساخت غشا به روش جدایی فازی گرمایی می شدند [۱۶]. برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی شامل نانوذرات سیلیکا و سیلیکای فلوئوره (شکل ۳) پیش از این که محلول از صافی عبور داده می شد، نانوذره با درصد وزنی مشخص به محلول افزوده شده، تحت اختلاط قرار می گرفتند تا محلولی همگن ایجاد شود.

برای تهیه غشای پلیمری با ضخامت دلخواه (۶۰–۴۰ میکرومتر) از فیلم کش فولاد ضدزنگ با تیغه قابل تنظیم ساخت شرکت پیشتاز پلیمر سپاهان – اصفهان استفاده شد. پس از این که محلول پلیمری به دست آمد، توسط فیلم کش روی سطح ورقهای از پلیاستر با خلل و فرج بزرگ کشیده شد و در درون آون در دمای ۵۸ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا خشک و آماده شود. پلیاستر به عنوان لایه محافظ استفاده می شود تا مقاومت مکانیکی لازم برای تحمل فشار فراهم شود. اندازه تخلخل مقاومت مکانیکی لازم برای تحمل فشار فراهم شود. اندازه تخلخل شار عبوری از غشا ایجاد نمی کند.

ویژگیهای غشای ساخته شده توسط آزمونهای گوناگونی بررسی شد، آنالیز طیفسنجی فروسرخ (ATR – FT-IR) روش مناسبی برای تعیین گروههای عاملی موجود در غشا است. نتایج ATR-FT-IR می تواند تغییرات در گروههای عاملی و عناصر در غشا را وقتی به آنها نانوذرات سیلیکا و سیلیکای فلوئوره افزوده میشود را دید و بررسی نمود. این فناوری همچنین برای اختلاط پلیمر و چسبندگی نانوذرهها به ساختار پلیمر با اهمیت است. آنالیز میکروسکوپ الکترونی (SEM) خاصیتهای شکلی و ریختشناسی غشاهای زمینه آمیخته با استفاده از میکروسکوپ الکترونی به دست میآیند. تصویرهایی از سطح رویه و مقطع شکست غشا دارای نانوذرهها سیلیکا تهیه شدهاند. غشاها در نیتروژن مایع

علمی _ پژوهشی



شکل ۳- ساختار شیمیایی نانوذرههای سیلیکای اصلاح نشده (الف)و سیلیکای فلوئوره (ب).

شکسته شده و با لایه ناز کی از طلا پوشش داده می شود. آنالیز توزین گرمایی یا TGA سادهترین روش آنالیز گرمایی است که اساس آن بر اندازه گیری وزن نمونه در هنگام گرمایش استوار است. این روش زمانی که ماده در خلال گرمایش تجزیه شده و یا با محیط گازی اطراف خود واکنش میدهد، اطلاعات مفیدی فراهم می کند. به این منظور از دستگاه گرما وزن سنجی ساخت شرکت Mettler Toledo با سرعت افزایش دمای ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه استفاده شد.

آنالیز زاویه تماس (CA) توسط دستگاهی ساخت شرکت Dataphysics مدل OCA 15 plus در پژوهشگاه پلیمر ایران انجام شد، با استفاده از سامانه اندازهگیری زاویه تماس میتوان میزان آبدوستی، آبگریزی، اثرهای فوتوکاتالیستی و ویژگیهای خود تمیز شوندگی سطح را بررسی نمود. اندازهگیری زاویه تماس تنها با قطره آب (با حجم ۴ میکرولیتر) توسط سامانهای مجهز به یک دوربین CCD با قابلیت عکسبرداری و فیلمبرداری از قطره و دارای نرمافزار سنجش زاویه تماس قطره با سطح مورد نظر انجام شد.

به منظور بررسی میزان جداسازی آمونیاک غشاهای ساخته شده از سامانه اسمزمعکوس آزمایشگاهی ساخته شده استفاده شد که شمای کلی این دستگاه در شکل ۴ نشان داده شده است، غشاها توسط این سامانه در فشار ۱۰ و ۲۰ بار (bar) در دمای ۲۲ درجه سلسیوس به وسیله پساب تهیه شده از واحد آمونیاک مجتمع پتروشیمی شیراز

علمی _ پژوهشی

مورد بررسی قرار گرفت. ضخامت غشاهای ساخته شده حدود ۵۰ میکرومتر و مساحت مؤثر غشاها حدود ۴۰ سانتیمترمربع بود. میزان آمونیاک موجود در آب در تمام مرحلههای آزمایش

در شرکت آب و فاضلاب شیراز توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر HACH مدل DR5000 ساخت کشور آمریکا اندازه گیری شد.

نتيجهها و بحث

شناسایی غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده

نتیجههای آزمون پرتوسنج فروسرخ با تبدیل فوریه (FT-IR) آنالیز FT-IR نشان دهندهی ماهیت غشاهای ساخته شده است. طیف FT-IR غشاهای پلییورتان ساخته شده را در شکل ۵ نشان داده شده است.ساختار پلی یورتان شامل حلقههای بنزنی و باندهای اتری و استری است. پیکهای بین ^۱-۱۴۰۰ تا ^۱ مادر در بازهی ^۱-۱۳۰۰ روماتیکی است. شبکههای سیلیکاتی در بازهی ^۱-۱۳۰۰ دس^۱ طیف جذب دارند و این بازه گسترده به علت همپوشانی با پیکهای فاز زمینه (پلی یورتان) به سختی تمیز داده میشود. بیشتر این طیف در محدوده ^۱-۹۹۳ –۹۶۵ قرار دارند [۱۲ ، ۱۴].

N-H پیک دیده شده در محدوده ^۱ ۳۳۶۶ مربوط به ۳۴۵۰ پیوندی گروه یورتان است و همچنین پیکهای حدود ^۱ ۳۴۵۰ cm مربوط به N-H آزاد گروه یورتان است که در شکل ۵ قسمت (ب) Archive of SID



شکل ۴۔ شمایی کلی از سامانه ارزیابی غشا. ۱) سل غشایی ۲) پمپ ۳) مانومتر ۴) شیر تنظیم فشار (valve).





به طور کامل مشخص است. با افزودن نانوذرههای سیلیکا و سیلیکای فلوئوره به ساختار غشا شدت پیکهای آزاد N-H به نوع پیوندی آن بیشتر شده است که این مسئله باعث سازگاری بیشتر فاز نرم و سخت پلییورتان در حضور نانوذرهها و کوچکتر شدن بخشهای سخت در فاز زمینه می شود.

نتیجههای آنالیز DSC و TGA

آنالیز DSC و TGA برای نمونههای ساخته شده از دمای محیط تا ۲۰۰۰ با سرعت افزودن دمای ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و در حضور گاز نیتروژن انجام شده است. شکل ۶ نتیجههای آنالیز DSC برای غشاهای ساخته شده را نشان میدهد.

شکل ۶ پیک ایجاد شده در هر سه غشا ساخته شده در بازهای دمایی ۵۰ تا ۷۰ درجهی سلسیوس مربوط به تبخیر حلال و همچنین آب جذب شده توسط پلیمر است.

پیک ایجاد شده در غشای پلییورتان خالص در دمای ℃ ۳۵۰ مربوط به تخریب حرارتی زنجیرههای پلیمر است. با افزودن نانوذرههای سیلیکای اصلاح نشده به پلیمر پیک تخریب ساختار پلیمر به ℃۳۶۴° رسید که نسبت به غشای پلیمر خالص حدود ۱۴ درجه سلسیوس افزایش داشته است. افزودن نانوذرههای سیلیکای فلوئوره به پلیمر خالص، پیک تخریب ساختار پلیمر را به ℃ ۳۷۱ رساند که نسبت به پلیمر خالص حدود ۲۱ درجه سلسیوس و نسبت به سیلیکای اصلاح نشده ۷ درجه سلسیوس افزایش یافته است.

علمی _ پژوهشی

1

A • • / • •

دمای پایان پیک تخریب (°C)	دمای شروع پیک تخریب (°C)	دمای پیک تخریب (C°)	نوع غشاء
۳۸۱	771	۳۵.	Capa-pure
4.0	۲۸۲	754	Capa-SiO _y
848	۳۰۵	۳۷۱	Capa-SiO _r -F

114.44

1 + + / + +

. . . .

۴+,++

۲+/+

لې ۶۰₁۰۰ کې

جدول ۱_ دمای تخریب غشا های گوناگون با توجه به آنالیز DSC .





Capa - SiO2.

4++++

شکل ۷_ نمودار آنالیز تخریب حرارتی با دستگاه TGA.

دما (درجه سلسيوس)

Capa - pure

Cana – SiO

1

جاد شده پلیمر در دمای بالاتری (حدود C° ۳۴۰) اتفاق میافتد که اد. این پدیده به علت پایداری گرمایی نانوذرههای سیلیکای اصلاح نشده و اح نشده سیلیکای فلوئوره و همچنین برهم کنش میان نانوذرات و زمینه ل شده پلیمری است. در دمای بالاتر از C° ۵۰۰ درصد خاکستر به جا مانده آنها را ثابت است که نشاندهنده تخریب کامل مواد آلی موجود

نتیجههای به دست آمده ازآنالیز CA

در ساختار نانوكامپوزيتها است.

با استفاده از اندازه گیری زاویه تماس می توان میزان آب دوستی، آب گریزی، اثرهای فوتو کاتالیستی و ویژگیهای خود تمیز شوندگی سطح را بررسی کرد. اندازه گیری زاویه تماس تنها با قطره آب (با حجم ۴ میکرولیتر) توسط سامانهای مجهز به یک دوربین CCD با قابلیت عکس برداری و فیلم برداری از قطره و دارای نرم افزار سنجش زاویه تماس قطره با سطح مورد نظر است.

نتیجههای به دست آمده از آنالیز CA که متوسطی از سه آزمایش برای هر نمونه است نشان میدهد زاویه تماس قطرهی آب بر روی سطح غشای خالص (پلی یورتان) ۸۸ درجه میباشد که با افزایش نانوذرههای سیلیکای فلوئوره زاویه تماس قطرهی آب با سطح غشا (۹۲ درجه) بالا رفتن مقاومت گرمایی را میتوان به برهم کنشهای ایجاد شده بین پلیمر و نانوذرهها و تشکیل شبکههای پلیمری نسبت داد.

با افزودن نانوذرههای سیلیکای فلوئوره و سیلیکای اصلاح نشده به غشا، فضای خالی بین زنجیرههای پلیمری اشغال شده و این ممانعت فضایی غربالگرهای مولکولی، تحرک آنها را محدود میکند و باعث افزایش مقاومت گرمایی نانوکامپوزیتها می شود.

با توجه به جدول ۱ و نتایج آنالیز DSC ، با افزودن نانوذرههای سیلیکای اصلاح نشده، محدودهی پیک تخریب ساختار پلیمر پهن تر شده است اما نانوذرههای سیلیکای فلوئوره باعث باریک تر (جمعتر) شدن پیک تخریب در پلیمر شده است. این نتیجه میتواند نشان دهندهی سازگاری بیش تر نانوذرههای سیلیکای فلوئوره با PU در غشای نانوکامپوزیت باشد.

نتیجههای به دست آمده از آنالیز TGA نشان میدهد که با افزودن نانوذرههای سیلیکا به غشا دمای تخریب زنجیرههای پلیمر افزایش مییابد (شکل ۷).

زنجیرههای پلیمر در غشا خالص در دمای حدود C° ۳۰۰ شروع به تخریب شدن می کنند ولی در غشاهای شامل نانوذرههای سیلیکای اصلاح نشده و سیلیکای فلوئوره تخریب زنجیرههای



شکل ۸ ـ تصویر های SEM سطحی و مقطع شکست غشاءهای پلی یورتان (PU) الف) تصویر سطحی PU خالص ب) تصویر مقطع عرضیPU خالص پ) تصویر سطحی PU أمیخته با نانوسیلیکای فلوئوره ت) تصویر مقطع شکست PU أمیخته با نانوسیلیکای فلوئوره ث) تصویر سطحی PU آمیخته با نانوسیلیکای اصلاح نشده ج)تصویر مقطع شکست PU آمیخته با نانوسیلیکای اصلاح نشده

> افزایش مییابد که این مساله نشان دهنده ی این است که غشا نانوکامپوزیت پلی یورتان/سیلیکای فلوئوره نسبت به غشای خالص پلی یورتان آب گریزتر است. با افزایش نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده (SiO2) به غشا، زاویه تماس قطره آب با سطح غشا (۸۱ درجه) کم تر می شود که باعث آب دوستی غشا نسبت به پلی یورتان خالص می شود. آب دوستی غشا شامل نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده به پیوند باعث می شود که غشاهای شامل نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده، شار عبوری^(۱) بیشتری نسبت به غشاهای دارای نانوذرههای سیلیکای فلوئوره داشته باشند که در ادامه بحث خواهد شد.

نتیجههای آنالیز SEM

میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) به منظور به دست آوردن اطلاعات ریخت شناسی غشا به کار گرفته می شود. هدف دیدن اثر افزودن نانوذرههای سیلیکای اصلاح نشده و سیلیکای فلوئوره بر ریخت شناسی غشا و بررسی سطح پلیمر و نانوذرهها است. آنالیز SEM روش مناسبی برای تحقیق پیرامون پدیدههای سطحی در غشاهای روش مناسبی برای تحقیق پیرامون پدیدههای سطحی در غشاهای زمینه آمیخته است. وجود حفرههای بسیار ریز با اندازههای SEM آنگسترومی را نمی توان با SEM دید ولی حفرههای بزرگتر با SEM قابل تشخیص است. تصویرهای SEM غشاهای پلییورتان (PU) و نانوکامپوزیتهای گوناگون در شکل ۸ نشان داده شدهاست.

(1) Permeate

علمی _ پژوهشی

۴+

تصویر سطح غشای پلییورتان خالص نشان میدهد که در این بزرگنمایی رویه غشا به طور کامل متراکم است و تصویر مقطع شکست از غشای پلییورتان همان گونه که انتظار میرفت به صورت صاف، بدون نقص و حفره دیده میشود. تصویرهای شکل ۸ غشاهای دارای نانوذرههای سیلیکای فلوئوره و سیلیکای اصلاح نشده را نشان میدهد که همانند غشای خالص، به طور کامل متراکم بوده و هیچگونه حفرهای در سطح رویه آنها دیده نمیشود. همچنین نانوذرههای سیلیکای فلوئوره و سیلیکای اصلاح نشده به صورت کامل یکنواخت در غشاء پخش شدهاند.

آزمونهای تراوایی غشا

به منظور بررسی میزان تراوایی غشا و جداسازی آمونیاک، غشاهای ساخته شدهی پلییورتان خالص، پلییورتان آمیخته با نانوذرههای سیلیکای اصلاح نشده و پلییورتان آمیخته با نانوذرههای سیلیکای فلوئوره توسط سامانه اسمز وارون آزمایشگاهی ساخته شده آزمایش شد که شمای کلی این سامانه طراحی شده در شکل ۳ نشان داده شده است. غشاها توسط این سامانه در فشار ۱۰ و ۲۰ بار (bar) در دمای ۲۲ درجه سلسیوس به وسیله پساب تهیه شده از مجتمع پتروشیمی شیراز مورد بررسی قرار گرفت. ضخامت غشاهای ساخته شده حدود ۵۰ میکرومتر و مساحت مؤثر غشاها حدود ۴۰ سانتی مترمربع بود.

بررسی اثر فشار بر میزان تراوایی غشا

با توجه به شکل ۹ با افزایش فشار میزان شار عبوری از غشا افزایش مییابد. در غشای آمیخته با نانوذرههای سیلیکای فلوئوره، شار عبوری افزایش کمتری داشته است که شاید این پدیده به علت آبگریزی غشای آمیخته با نانوذرههای سیلیکای فلوئوره میباشد همانگونه که آزمون CA نشان داد در غشای آمیخته با نانوذرههای سیلیکا فلوئوره زاویه تماس قطره آب با سطح غشا (۹۲ درجه) نسبت به غشا پلییورتان خالص (۸۸درجه) و پلییورتان آمیخته با نانوذرههای سیلیکای اصلاح نشده (۸۱ درجه) افزایش مییابد، این افزایش زاویه تماس قطره آب با سطح غشا (نانوذرههای نانوذرههای سیلیکای اصلاح نشده (۸۱ درجه) افزایش مییابد، غشای فلوئوره نشان دهنده آبگریزتر بودن آن نسبت به پلییورتان خالص است. همچنین کاهش زاویه تماس قطره آب با سطح غشای آمیخته با نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده نشان دهنده غشای آمیخته با نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده نشان دهنده آبدوست تر شدن این غشا نسبت به پلییورتان خالص است. آبدوست تر شدن این غشا نسبت به پلییورتان خالص است.

علمی _ پژوهشی



شکل ۹ _ نمودار بررسی اثر فشار بر شار عبوری از غشا.

سیلیکای اصلاح نشده) افزایش بیشتری نسبت به نمونه پلی یورتان و همچنین نانوکامپوریت دارای ذرات سیلیکای فلوئوره داشته است.

برای محاسبه میزان پسدهی آمونیاک (AR) توسط غشای ساخته شده از معادله زیر استفاده شد [۲۰ – ۱۸]:

$$AR = \left[1 - \left(\frac{c_p}{c_f}\right) \right] \times 1 \cdot \cdot$$
 (1)

در این معادله C_f غلظت جزء حل شونده (آمونیاک) در محلول ورودی به غشا (پساب) است و C_p غلظت جزء حل شونده در شار عبور کرده از غشاء است. با استفاده از این معادله میزان پس دهی آمونیاک را در فشارهای گوناگون محاسبه و بررسی می شود.

بررسی تأثیر گذشت زمان بر شار عبوری از غشا

با گذشت زمان شار عبوری از هر سه نوع غشا افزایش مییابد. شار عبوری از غشای نانوکامپوزیتی آمیخته با ذرههای سیلیکای فلوئوره افزایش کمتری داشته است ولی در کل شار عبوری از این غشای نانوکامپوزیتی کمتر از غشای خالص و نمونه نانوکامپوزیتی آمیخته با نانوذرههای سیلیکا اصلاح نشده است. ولی میزان جداسازی آن بیشتر میباشد که این به علت خصلت آبگریزی غشای آمیخته با نانوذرههای سیلیکای فلوئوره و همچنین پرکردن فضای بین زنجیرههای پلیمر در بخش نرم پلییورتان توسط این نانوذرات است. شکلهای ۱۰ و ۱۱ بیانگر این مسئله میباشند.

با توجه به شکل ۱۰ افزایش فشار عملیاتی باعث کاهش میزان جداسازی آمونیاک برای هر سه نوع غشا شده است.



شکل ۱۰- نمودار میزان جدا سازی با گذشت زمان .الف) در فشار ثابت ۱۰بار ب) در فشار ثابت ۲۰ بار.



شکل ۱۱_ نمودار میزان شار عبوری با گذشت زمان.الف) در فشار ثابت ۱۰ بار ب) در فشار ثابت ۲۰ بار.

علت این پدیده این است که اعمال فشار باعث کاهش شعاع هیدرودینامیکی ملکولها میشود در نتیجه ملکولهای آمونیاک نیز این فرصت را دارند که از غشا عبور کنند و سرانجام میزان جداسازی آمونیاک کاهش مییابد. نتیجهها بیانگر از این است که وابستگی شار عبوری از غشای نانوکامپوزیت دارای سیلیکای اصلاح نشده نسبت به فشار از دو غشای دیگر بیشتر است. این پدیده را میتوان به آبدوستی بیشتر این غشا که در بخش "نتیجههای به دست آمده از آنالیز A-C " آورده شده است نسبت داد.

شکل ۱۱ نیز نشان میدهد که افزایش فشار عملیاتی باعث افزایش میزان شار عبوری از غشا میشود که این پدیده نیز به علت کاهش شعاع هیدرودینامیکی ملکولها است که در یک زمان مشخص میزان بیشتری از ملکول ها فرصت عبور از غشا را دارند. با توجه به نتایج به دست آمده از شکل ۱۰ و

شکل ۱۱ برای دستیابی به یک جداسازی باکیفیت و میزان شار عبوری قابل پذیرش از دید اقتصادی باید بهینه ترین حالت را برای اعمال فشار عملیاتی انتخاب کرد.

نتيجهگيري

در این مطالعه با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده بر پایه پلی یورتان استری جداسازی آمونیاک در فشار ۱۰ و ۲۰ بار در دمای ۲۲ درجه سلسیوس از پساب مجتمع پتروشیمی شیراز توسط یک سامانه اسمزمعکوس انجام شد بهطوری که در حضور غشاهای نانوکامپوزیتی دارای سیلیکای فلوئوره، جداسازی در فشار عملیاتی ۱۰ بار با بازدهی ۶۲ درصد انجام شد. با افزایش فشار عملیاتی، شار عبوری از غشاها افزایش یافت ولی میزان بازدهی با فشار عملیاتی رابطه عکس داشت. بررسی زاویه تماس (CA)

علمی _ پژوهشی

تصفیه پسابهای صنعتی آلوده به آمونیاک با استفاده از غشای نانوکامیوزیتی ... دوره ۳۶، شماره ۱، ۱۳۹۶ نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران

نشان داد که افزودن نانوذرات معدنی سیلیکای اصلاح نشده و زنجیرههای پلیمری را با ۲۱ درجه افزایش به ۳۷۱ درجه سلسیوس

قطره آب با سطح غشاهای ساخته شده نشان داد که افزودن نانوذرههای سیلیکایفلوئوره به غشا باعث آبگریزتر شدن آن سیلیکای فلوئوره به غشای پلیمری باعث افزایش مقاومت و نسبت به پلی یورتان خالص می شود. این در حالی است که افزودن سخت تر شدن زنجیره های پلیمری شده و دمای تخریب نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده به غشا، خاصیت آبدوستی آن را نسبت به پلي يورتان خالص بالاتر مي برد و اين پديده باعث افزايش داد. افزایش بازدهی جداسازی آمونیاک از آب در غشای نانوکامیوزیت یلی یورتان /سیلیکای فلوئوره گردید. دستگاه گرماسنجروبشیتفاضلی

تاريخ دريافت : ۱۳۹۳٬۹٬۳ ؛ تاريخ پذيرش : ۱۳۹۵٬۱۲٫۱۶

مراجع

- [1] Li Y., Chung T.S., Cao C., Kulprathipanja C., The Effects of Polymer Chain Rigidification. Zeolite Pore Size and Pore Blockage Polyethersulfone (PES)-Zeolite, A Mixed Matrix Membranes, Journal of Membrane Science, 260(1): 45-55 (2005).
- [2] Mulder M., "Basic Principles of Membrane Technology", Second Edition: Kluwer Academic Publication (1996).

- [4] Wagner J., "Membrane Filtration Handbook", 2nd Edition, Revision 2, Osmonics Publication (2001).
- [5] Minnatha M.A., Unnikrishnanb G., Purushothamana E., Transport studies of Thermoplastic PolyUrethane/Natural Rubber (TPU/NR) Blends, Journal of Membrane Science, 379: 361-369 (2011).
- [6] Patricio P.S.O., de Sales J.A., Silva G.G., Windmoller D., Machado J.C., Effect of Blend Composition on Microstructure, Morphology, and G as Permeability in PU/PMMA Blends, Journal of Membrane Science, 271: 177-185 (2006).
- [7] Yan L., Hong S., Li M.L., LI Y.S., Application of the Al2O3-PVDF Nanocomposite Tubular Ultrafiltration (UF) Membrane for Oily Wastewater Treatment and Its Antifouling Research, Separation and Purification Technology, 66: 347-352 (2009).
- [۸] فلاحنژاد، ز؛ باکری، غ؛ رحیمنژاد، م؛ تصفیه پسابهای نفتی با استفاده از غشای نانوساختار الیاف توخالی

یلیاترسولفون، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲)**۳۴:** ۷۳ تا ۸۵ (۱۳۹۴).

- [9] Sukeksi L., Che Hassan, C.R., Nik Sulaiman, N.M., Rashidi H., Davazdah Emami, S., Polyphenols Recovery from Tropical Fruits (Pink Guava) Wastes via Ultra-Filtration Membrane Technology Application by Optimum Solvent Selection, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), 35(2):53-63 (2016).
- [10] Lauterbock B., Ortner M., Haider R., Fuchs W., Counteracting Ammonia Inhibition in Anaerobic Digestion by Removal with a Hollow Fiber Membrane Contactor, Water Research, 46: 4861-4869 (2012).

علمی _ پژوهشی

- [11] Hurtado C.F., Cancino-Madariaga B., Ammonia Retention Capacity of Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes in a Non-Steady State System, to be use in Recirculation Aquaculture Systems (RAS), Aquacultural Engineering, 58: 29-34 (2014).
- [12] Madhavan K., Reddy B.S.R., Poly (dimethylsiloxane-urethane) Membranes: Effect of Hard Segment in Urethane on Gas transport Properties, *Journal of Membrane Science*, 283: 357–365 (2006).
- [13] Liu L., Chakma A. and Feng X., Propylene Separation from Nitrogen by Poly (ether block amide) Composite Membranes, *Journal of Membrane. Science*, 279: 645–654 (2006).
- [14] Mousavi M.A., Hassanajili Sh., Rahimpour M.R., Synthesis of Fluorinated Nano-Silica and Its Application in Wettability Alteration Near-Wellbore Region in Gas Condensate Reservoirs, *Applied Surface Science*, 273: 205-214 (2013).
- [15] Sadeghi M., Semsarzadeh M.A., Barikani M., Ghalei B., The Effect of Urethane and Urea Content on the Gas Permeation Properties of Poly(urethane–urea) Membranes, *Journal of Membrane Science*, 354: 40-47 (2010).

[۱۶] سمسارزاده، محمدعلی؛ وکیلی، اسحاق؛ تهیه و شناسایی غشاهای آمیختهای پلی یورتان _ پلی دی متیل سیلوکسان/

پلی آمید ۱۲ _ قطعه _ پلی تترا متیل گلیول برای جداسازی گاز، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، (۴)۲۶: ۳۷ تا ۱۳۹۲ (۱۳۹۲).

- [17] Hassanajili, Sh., Khademi M.A., Keshavarz P., Mixed Matrix Membranes Based on Polyetherurethane and Polyesterurethane Containing Silica Nanoparticles for Separation of CO₂/CH₄ Gases, *Separation and Purification Technology*, **116**: 1-12 (2013).
- [18] Cancino-Madariaga B., Hurtado, C.P., Ruby-Figueroa R., Effect of Pressure and pH in Ammonium Retention for Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes to be Used in Recirculation Aquaculture Systems (RAS), Aquacultural Engineering, 45: 103–108 (2011).
- [19] Colt J., Water Quality Requirements for Reuse Systems, Aquacultural Engineering, 34: 143– 156 (2006).
- [20] Emparanza, J.M., Problems Affecting Nitrification in Commercial RAS with Fixed-Bed Biofilters for Salmonids in Chile, *Aquacultural Engineering*, **41**: 91-96 (2009).